

## University of Groningen

### Molionic lattices

Pott, Gerard Tjarko

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1966

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Pott, G. T. (1966). *Molionic lattices*. s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

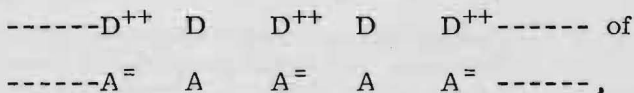
Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## S A M E N V A T T I N G

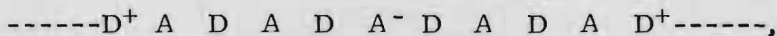
In dit proefschrift wordt een onderzoek beschreven naar het bestaan van molionische roosters, te weten roosters, waarin zowel molekulen als hun ionen voorkomen.

Uit een eenvoudige berekening volgt dat het molionische rooster in principe bestaanbaar is. Vooral organische molekulen kunnen door hun hoge ionisatiepotentiaal, hun ruimtelijke uitgebreid en hun polariseerbaarheid gemakkelijk dergelijke roosters vormen.

Men kan twee soorten molionische roosters onderscheiden. Ten eerste het *positief of negatief molionisch rooster*, waar de alternering van de lading in een keten van uitsluitend donor of uitsluitend acceptor molekulen optreedt:



waarin D en A respectievelijk donor en acceptor molekulen voorstellen. Anorganische tegenionen liggen tussen de ketens. Ten tweede, het *gemengd molionisch rooster* waar de ladings alternering in een keten van donor en acceptor molekulen optreedt, bijvoorbeeld:



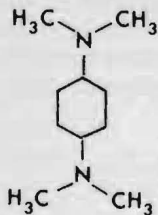
waarin de aan D en A toegekende ladingen ook hoger kunnen zijn.

Van beide typen werd een voorbeeld bestudeerd.

### 1. Het Wursters blauw perchloraat.

Deze stof was interessant, aangezien zij bij kamertemperatuur een volledig ionisch rooster vormt, terwijl bij 190°K een fase overgang naar een positief molionisch rooster plaats vindt. In de hoge temperatuurfase bestaat het rooster uit paramagnetische  $N, N, N', N'$ -tetramethyl-p-fenyleendiamine ( $\text{TMPD}^{+}$ ) en  $\text{ClO}_4^{-}$  ionen; in de lage temperatuurfase disproportioneren de ketens van positieve ionen volgens  $\text{D}^{+} + \text{D}^{+} \rightarrow \text{D}^{++} + \text{D}$ .

De ladingsoverdracht ten gevolge van de disproportionering wordt waargeno-



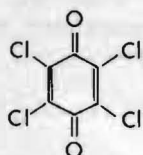
T M P D

men als een momentane elektrische geleiding bij het overgangspunt. De kristalstructuur en kwantummechanische berekeningen suggereren het volgende disproportionerings mechanisme:

In de paramagnetische fase roteren de perchloraat ionen. Door het "invriezen" van deze ionen bij het overgangspunt ontstaat een klein potentiaal verschil tussen twee naburige  $\text{TMPD}^+$  ionen in de ketens. Uit de theorie volgt, dat dit potentiaal verschil een ladingsoverdracht ten gevolge heeft, die op zijn beurt het al aanwezige potentiaalverschil versterkt, waardoor meerlading wordt overgedragen. Dit coöperatieve proces heeft uiteindelijk een ladingsoverdracht van bijna één electron tot resultaat. Ook het verloop van de paramagnetische susceptibiliteit met de temperatuur kan verklaard worden uit het disproportionerings mechanisme.

2.  $N,N,N',N'$ -Tetramethyl-p-fenyleendiamine-chloranil.

Deze stof vormt een gemengd molionisch rooster. Uit een röntgen analyse van  $\text{TMPD}$ -chloranil kristallen volgt dat het rooster voor het grootste deel uit neutrale molekulen bestaat.



Chloranil

Optische absorptie spectra geven sterke aanwijzing voor de aanwezigheid van tweewaardig positieve  $\text{TMPD}$  ionen en tweewaardig negatieve chloranil ionen. Het geringe paramagnetisme van  $\text{TMPD}$ -chloranil is afkomstig van thermisch geactiveerde doublets, gelocaliseerd op de chloranil molekulen. De korte afstanden tussen de DA molekulen ( $3.28 \text{ \AA}$ ) kunnen worden begrepen uit de compressie van de ketens die het gevolg is van de electrostatistische aantrekking van

de in deze ketens op regelmatige afstanden aanwezige tweewaardige ionen.

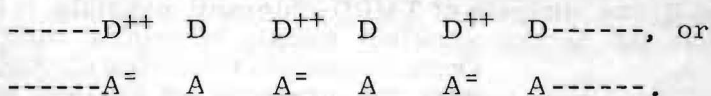
Met behulp van het model van het molionisch rooster kunnen vele eigenschappen van organische donor-acceptor complexen, zoals hun elektrische geleidingsvermogen, hun partieel paramagnetische en hun optische spectra goed worden verklaard.

## SUMMARY

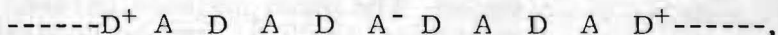
This thesis describes an investigation on molionic lattices, e.g. lattices containing both molecules and their ions.

As follows from a simple calculation molionic lattices should in principle exist. Through their high ionisation potential, their spatial extension and their polarizability particularly organic molecules are suitable for the formation of such lattices.

Two types can be distinguished. The *positive or negative molionic lattice*, having alternating charges in chains consisting either of donor (D) or acceptor (A) molecules:



where inorganic counter ions are positioned between the chains. The *mixed molionic lattice* has charge alternation in chains of donor and acceptor molecules. For example:

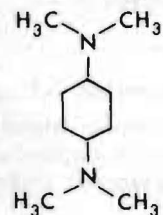


where the charges on D and A can be higher than one. An example of both types was investigated.

### 1. Wurster's blue perchlorate.

This compound was of interest because it is completely ionic at room temperature, while at 190°K a phase transition to a positive molionic lattice occurs.

In the high temperature phase this lattice consists of paramagnetic *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD<sup>+</sup>) and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions. In the low temperature phase the chains of positive ions disproportionate according to  $\text{D}^{+} + \text{D}^{+} \rightarrow \text{D}^{++} + \text{D}$ .



TMPD

The charge-transfer caused by the disproportionation is observed as a momentary electrical conductivity at the transition point.

From the crystal structure and quantum-mechanical calculations the following mechanism for the disproportionation is suggested:

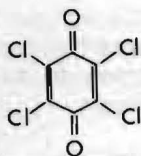
In the high temperature phase the per-

chlorate ions rotate.

Freezing out these ions at the transition point causes a small potential difference between two neighboring  $\text{TMPD}^+$  ions in the chains. As follows from theoretical considerations this potential difference gives a charge-transfer, which in its turn will enhance the potential difference, giving more charge-transfer. This 'bootstrap' process results in the almost complete transfer of one electron.

Also the variation of the paramagnetic susceptibility with temperature can be quantitatively understood on the basis of the disproportionation mechanism.

2.  $N,N,N',N'$ -Tetramethyl - p -phenylenediamine-chloranil. This compound forms a mixed molionic lattice. From an X-ray analysis of TMPD-chloranil crystals it follows that the lattice consists mainly of neutral molecules.



Chloranil

Optical absorption spectra strongly suggest the presence of bivalent positive TMPD ions and bivalent negative chloranil ions. The slight paramagnetism of TMPD-chloranil is due to thermally activated doublets, localized on the chloranil molecules. The short distance between DA molecules ( $3.28 \text{ \AA}$ ) can be understood as the compression of the chain, caused by the electrostatic attraction of the bivalent ions lying at regular intervals in their chains.

With the model of the molionic lattices many properties of organic donor-acceptor complexes can be explained, such as their electrical conductivity, their partial paramagnetism and their optical spectra.

5910  
1966